

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 621 326 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.06.1998 Patentblatt 1998/25

(51) Int Cl. 6: C09J 7/02

(21) Anmeldenummer: 94105708.5

(22) Anmeldetag: 13.04.1994

(54) **Verwendung eines Extruders zum Aufkonzentrieren einer Selbstklebemasse auf
Acrylathotmelt-Basis.**

Use of an extruder for concentrating a self-adhesive composition based on acrylic hot-melt polymer.
Utilisation d'une extrudeuse pour concentrer une composition auto-adhésive à base de polymère
acrylique thermofusible.

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: 21.04.1993 DE 4313008

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.1994 Patentblatt 1994/43

(73) Patentinhaber: Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

- Harder, Christian, Dr.
D-22589 Hamburg (DE)
- Blethahn, Klaus
D-22850 Norderstedt (DE)
- Kummer, Andreas, Dr.
D-21147 Hamburg (DE)
- Tiburg, Roger
D-21079 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 940 549

- DATABASE WPI Week 9035, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-265703 & JP-A-2 187 404 (ASAHI CHEMICAL IND.) 23. Juli 1990
- Hinkamp, Polymer 8/1967, 381-384
- Elkentscher, Cellulose Chemie 1932, Bd 13, Seiten 58-64 und 71-74
- Kunststoff-Lexikon, Seite 255, 7. Auflage, Carl-Hanser Verlag München

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 621 326 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Extruders zum Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer Lösung einer Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von mindestens 60 zu einem als Hotmelt für ein Pflaster oder für ein technisches Klebeband verarbeitbaren System.

Einerseits bekannt sind Selbstklebemassen auf Acrylathotmelt-Basis, die jedoch wegen ihres niedrigen K-Wertes für viele Anwendungen nicht oder nur unzureichend geeignet sind. So gibt es handelsübliche derartige Massen als niedrigviskose Systeme z.B. als HRJ 4326 (Schenectady Chemicals) mit einem K-Wert von 31 (Beiersdorf Prüfmethode) und einer Viskosität von 3,8 Pa·s bei 177°C (350°F), oder auch ACRONAL DS 3429 X (BASF) mit einem K-Wert von 40 und einer Viskosität von 13 Pa·s bei 120°C. Diese und ähnliche Massen sind jedoch zum Beschichten von Geweben und Vliesen etwa als Träger für Selbstklebeband oder Pflaster nicht geeignet, da sie durch derartige Träger durchschlagen. Zudem ist insb. für technische Anwendungen ihr kleintechnisches Niveau zu niedrig.

Die Beschränkung derartiger bekannter Massen auf niedrigviskose Systeme ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß der erforderliche Aufkonzentrations-Schritt hohe Anforderungen an das Fließverhalten und die Beständigkeit bzgl. Wärme und Scherung stellt. So werden die in Lösung hergestellten Klebmassen zu meist direkt im Kessel aufkonzentriert. Dieser Vorgang erfordert:

- Eine niedrige Viskosität des Systems auch im hochkonzentrierten Zustand, um den Entgasungs- und Mischprozeß effektiv gestalten zu können.
- Eine niedrige Viskosität der Massen, um diese in wirtschaftlicher Weise wieder aus dem Kessel entfernen zu können.

Unter Einsatz der gleichen Technologie würden höher viskose u.a. folgende Nachteile aufweisen:

- Höher viskose Systeme würden hier zu einem deutlich erhöhten Bedarf an Wärmeenergie führen, was zu erhöhter Temperaturbelastung der Massen (Nebenreaktionen/Zersetzung) führen würde.
- Bei Anwendung niedrigere Temperaturen ergibt sich eine entsprechend hohe Scherbelastung der Massensysteme.

Aus den obengenannten Gründen konnten bisher das Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer Lösung einer Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis mit höheren K-Werten nicht hergestellt werden, wobei aber Massen mit niedriger Viskosität insbesondere kleintechnische Schwächen in der Scherfestigkeit aufweisen.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zu schaffen, um Selbstklebemassen auf Acrylathotmelt-Basis die einen K-Wert von mindestens 60 haben, zu konzentrieren bzw. entgasen.

5 Denn handelsüblich erhältlich sind solche Massen nicht, insbesondere eben deswegen, weil es kein technisch gangbares und sinnvolles Verfahren zu ihrer Herstellung gibt. Und dies, obwohl ein beträchtliches Interesse an solchen Massen besteht und umfangreiche
10 Entwicklungsarbeit betrieben wird, um die K-Werte der bisher angebotenen Massen zu steigern.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch Massen und ihre Herstellung, wie sie in den Patentansprüchen näher gekennzeichnet sind.

15 Der Einsatz eines Entgasungs-Extruders für die Zwecke der Erfindung lag dabei aus mehreren Gründen nicht im Blickfeld des Fachmanns. Denn es war durchaus zu vermuten, daß bei hohen K-Werten des Acrylathotmelt, wie solchen von mindestens 60, in Konkurrenz
20 zum Entgasen auch ein Abbau der Makromoleküle durch Scherkräfte und Wärmebehandlung erfolgt, auch eine Vergelung aufgrund reaktiver Co-Komponenten, neben grundsätzlichen Bedenken gegen einen zu hohen Lösungsmittelgehalt, wie sich nun zeigt in Form eines Vorurteils, für derart hochmolekulare und klebende Produkte überhaupt einen Entgasungs-Extruder einzusetzen. Zwar ist es bereits bekannt, so aus der EP-A-0 411,510, im Extruder aus einer Polymer-Lösung flüchtige Bestandteile abzuziehen, wie dies insbesondere
30 zum Entfernen von Restmonomeren geschieht. In dieser EP-A wird aber wiederum, wie im Stand der Technik üblich, mit verschiedenartigen Thermoplasten gearbeitet, wie Polycarbonat, Polyphenylenether oder Polystyrol, die aber eben unvergleichlich sind mit den erfindungsgemäß eingesetzten Acrylathotmelts mit ihrem hohen K-Wert. Denn in einem Entgasungs-Extruder sollten Klebmassen nach dem Urteil des Fachmanns kaum zu fördern sein.

35 Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen ergriffen. Dabei werden als Lösungsmittel z.B. verwendet: Benzin, Aceton, Essigester, Toluol, C1-C5 Alkohole, C5-C9 Alkane sowie Mischungen davon. Zur Aufkonzentration können zusätzlich geeignete Maßnahmen ergriffen werden, wie der Einsatz von Schleppmitteln, z.B. Wasser, zur Förderung des Entgasungsprozesses. Auch zum Brechen des Vakuums kann bevorzugt Schutzgas eingesetzt werden, wie Stickstoff oder Argon. Insbesondere günstig ist es, wenn der verwendete Extruder eine oder vorzugsweise mehrere unabhängig voneinander temperierbare Zonen aufweist. Auch die Förderleistung wird bevorzugt durch Änderung der Drehgeschwindigkeit und der Schneckenkonfiguration an das jeweils zu verarbeitende Acrylathotmelt angepaßt.

40 45 50 55 So ergeben sich erfindungsgemäß Vorteile, die der Fachmann nicht vorhersehen konnte.

- Auch Massen mit hohen K-Werten lassen sich ma-

terialschonend entgasen, da die Temperatur und Scherung dem Bedarf angepaßt werden kann. Einschränkungen bzgl. Rezeptierungsmöglichkeiten konnten im Vergleich zu den niedrigviskosen Systemen aufgehoben werden.

- Ein Fließen der Massen im 100%-Stadium ist aufgrund der mechanischen Förderung nicht zwingend erforderlich.
- Im Gegensatz zur Batchfahrweise ist eine kontinuierliche Produktion möglich.
- Die Massen mit den hohen K-Werten erfüllen auch die Anforderungen für ein technisches Klebeband.
- Die Scherfestigkeiten dieser Systeme sind höher, der notwendige Veredelungsaufwand geringer.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden.

BEISPIEL 1

Die folgenden Monomergemische (Mengenangaben in Gew.-%) wurden in Lösung copolymerisiert. Die Polymerisationsansätze bestanden aus 60 Gew.-% der Monomergemische sowie 40 Gew.-% Lösungsmittel.

Die Lösungen wurden in üblichen Reaktionsgefäßen aus Glas oder Stahl (mit Rückflußkühlen, Röhren, Temperaturmaßeinheit und Gaseinleitungsrohr) zunächst durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und dann zum Sieden erwärmt. Durch Zusatz eines für die radikalische Polymerisation üblichen Initiators, wie Peroxiden oder Azo-Initiatoren wurde die Polymerisation ausgelöst.

Während der Polymerisationszeit von etwa 20 Stunden wurde je nach Viskosität ggf. mehrmals mit weiterem Lösungsmittel verdünnt, so daß die fertigen Polymerlösungen Feststoffgehalte von etwa 35 bis 55 Gew.-% aufwiesen.

Eine 40%ige Lösung dieses Acrylsäure(ester)copolymerisates mit einem K-Wert von 68 (76 % Ethylhexylacrylat, 21 % n-Butylacrylat und 3 % Acrylsäure) in einem Gemisch aus Benzin (60/95) und Aceton im Verhältnis 3:1 wurde mittels eines Einschneckenextruders ($d=90$, $l=38d$) in Polymer und Lösungsmittel aufgetrennt. Der Extruder bestand aus insgesamt drei voneinander unabhängig temperierbaren Zonen von denen jede mit einem Vakuumanschluß und einer Einspeisung von Stickstoff versehen war. Die Vakua der Zonen waren ebenfalls voneinander unabhängig sowohl über die nachfolgenden Vakuumpumpen als auch durch die Regelung der Stickstoffeinspeisung einstellbar. Die Polymerlösung wurde mit einer Pumpe in den Extruder zwischen erster und zweiter Zone gefördert, so daß in einer Rückwärts- und zwei Vorwärtsentgasungsstufen die Gasphase über der Polymerlösung entfernt wurde. Der

Eingangsmassenstrom der Polymerlösung betrug 18 kg/h, die Schneckendrehzahl 100 U/min. Die Temperatur der Rückwärtsentgasung betrug 60°C bei einem Druck von 270 mbar, die Temperatur der zweiten und dritten Stufe wurde auf 40 bzw. 50°C bei Drucken von 310 respektive 40 mbar eingestellt. Am Kopf des Extruders konnte das gelfreie Polymer mit einem Massenstrom von 7,2 kg/h entnommen werden. Der Anteil flüchtiger Stoffe im Polymeren betrug 0,8 %, der K-Wert 68.

Das so erhaltene Acrylat-Hotmelt läßt sich in an sich bekannter Weise auf Gewebeträger beschichten, ohne durchzuschlagen und ergibt Produkte mit hervorragenden kleintechnischen Eigenschaften.

Beispiel 2

Eine 45%ige Lösung dieses Acrylsäure(ester)copolymerisates mit einem K-Wert von 65 (33% Ethylhexylacrylat, 64% Butylacrylat und 3% Acrylsäure) in Aceton wurde entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren aufkonzentriert. Der Anteil der flüchtigen Stoffe betrug 0,8%, der K-Wert 65.

Das erhaltene Massesystem kann mit Füllstoffen, gemäß EP-OS 431 336 mit Glasmikrovollkugeln abgemischt, zu entsprechenden Produkten in an sich bekannter Weise verarbeitet werden, die hohe kleintechnische Eigenschaften aufweisen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Extruders zum Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer Lösung einer Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von mindestens 60 zu einem als Hotmelt für ein Pflaster oder für ein technisches Klebeband verarbeitbaren System.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei eine Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von 65 - 80 eingesetzt wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung der Masse 5 - 80 Gew.-%, insbesondere 30 - 70 Gew.-% Lösungsmittel enthält.
4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß handelsübliche Lösungsmittel eingesetzt werden, insbesondere niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole und/oder Ester.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Einschnecken-, Zweischnecken- oder Mehrschneckenextruder mit einer oder insbesondere zwei oder mehreren Entgasungseinheiten eingesetzt werden.

6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Selbstklebenassen Copolymerisate aus (Meth)-acrylsäure und deren Estern mit 1 - 25 C-Atomen, Malein- Fumar- und/oder Itaconsäure und/oder deren Estern, substituierten (Meth) acrylamiden, Maleinsäureanhydrid und anderen Vinylverbindungen, wie Vinylestern, insbesondere Vinylacetat, Vinylalkoholen und/oder Vinyletheren eingesetzt werden.

7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Restlösungsmittel-Gehalt unter 1 Gew.-% beträgt.

Claims

1. Use of an extruder for concentrating or devolatilizing a solution of a self-adhesive material based on acrylate hotmelt with a K value of at least 60 to give a system which can be processed as hotmelt for a plaster or for an industrial self-adhesive tape.
2. Use according to Claim 1, a self-adhesive material based on acrylate hotmelt with a K value of 65 to 80 being used.
3. Use according to Claim 1, characterized in that the solution of the material contains 5 - 80 % by weight, in particular 30 - 70 % by weight, of solvent.
4. Use according to Claim 1, characterized in that commercial solvents are used, in particular low-boiling hydrocarbons, ketones, alcohols and/or esters.
5. Use according to Claim 1, characterized in that single-screw, twin-screw or multiscrew extruders having one or, in particular two or more devolatilization units are used.
6. Use according to Claim 1, characterized in that the self-adhesive materials used are copolymers of (meth)acrylic acid and esters thereof having 1 - 25 C atoms, maleic-fumaric [sic] and/or itaconic acid and/or esters thereof, substituted (meth)acrylamides, maleic anhydride and other vinyl compounds, such as vinyl esters, in particular vinyl acetate, vinyl alcohols and/ or vinyl ethers.
7. Use according to Claim 1, characterized in that the residual solvent content is less than 1 % by weight.

Revendications

1. Utilisation d'une extrudeuse pour concentrer, respectivement pour dégazer, une solution d'une mas-

se auto-adhésive à base de polymère acrylique thermofusible, ayant une valeur K d'au moins 60, pour former un système pouvant être mis en oeuvre en tant que polymère acrylique thermofusible pour un sparadrap ou une bande adhésive technique.

5

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise une masse auto-adhésive à base de polymère acrylique thermofusible ayant une valeur K de 65 - 80.

10

3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution de la masse contient 5 - 80% en poids, en particulier 30 - 70% en poids de solvant.

15

4. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise des solvants commerciaux, en particulier des hydrocarbures à faible point d'ébullition, des cétones, des alcools et/ou des esters.

20

5. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise des extrudeuses à une vis, à deux vis ou à plusieurs vis, ayant une ou en particulier deux ou plusieurs unités de dégazage.

25

6. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise, en tant que masses auto-adhésives, des copolymères de l'acide (méth)acrylique et leurs esters ayant 1 - 25 atomes de °C, les acides maléique, fumrique et/ou itaconique et/ou leurs esters, des (méth)acrylamides substitués, l'anhydride maléique et d'autres composés vinyliques, comme des esters vinyliques, en particulier l'acétate de vinyle, des alcools vinyliques et/ou des éthers vinyliques.

30

7. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur résiduelle en solvant est en dessous de 1% en poids.

35

40

50

45

55